

球磨工艺调控碲化铋基材料微结构及热电性能研究

刘晟存, 陈 龙, 王正上

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

摘 要: 碲化铋基化合物是室温附近性能最佳的热电材料,在余热回收以及固态制冷领域具有重要的应用价值. 其主要的制备方式是球磨法,各类参数的细微变化都可能影响材料的微结构和热电性能. 球磨时间作为重要的球磨参数既能影响粉末粒径的细化,也对材料的热电性能有所调控,因此亟需逐步分析球磨时间对晶体结构、粒径尺寸及产物热电性能的影响. 本文采用恒定的球磨转速,调节不同球磨时间制备碲化铋基材料. 通过晶体结构及粉体粒径的分析发现了晶粒对球磨时间的响应. 后续热电性能测试结果表明,增加球磨时间后粒径发生变化并导致了电子、声子输运模式的协同改变. 最终,有效提升了 n 型与 p 型碲化铋的最大 ZT 值,分别达到了 0.91 和 1.11. 本研究工作系统总结了球磨工艺中关键参数对碲化铋材料微结构及热电性能的影响,为粉末冶金及热电学的交叉融合及热电转换技术的商业化应用提供了实验和理论参考.

关键词: 热电材料; 碲化铋; 球磨; ZT 值

中图分类号: O482.6 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.2021.055002

Synergistic tuning of microstructure and thermoelectric performance of bismuth telluride based materials by ball milling

LIU Sheng-Cun, CHEN Long, WANG Zheng-Shang

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Bismuth telluride compounds are thermoelectric materials with the best performance near room temperature, which have important application value in waste heat recovery and solid state refrigeration. The main preparation method is ball grind milling, and slight changes of various parameters may affect the microstructure and thermoelectric properties of materials. Ball milling time, as an important ball grinding parameter, can not only affect the refinement of powder particle size, but also regulate the thermoelectric properties of materials. Therefore, it is urgent to analyze the influence of ball milling time on the crystal structure, particle size and the thermoelectric performance of products. In this paper, bismuth telluride compounds were prepared by adjusting different ball milling time with constant ball grinding speed. The response of grains to ball milling time is found through the analysis of crystal structure and powder particle size. The result of subsequent thermoelectric performance tests shows that, with the increase of ball milling time, the change of particle size leads to the synergistic tuning of electron and phonon transport. Finally, the maximum ZT merit of n-type and p-type bismuth telluride were increased to 0.91 and 1.11, respectively. This study systematically summarizes the influence of

收稿日期: 2021-01-26
基金项目: 四川省科学技术厅重点研发计划(2018GZ0493)
作者简介: 刘晟存(1995—),男,吉林延吉人,硕士研究生,研究方向为热电材料.
通讯作者: 王正上. E-mail: wangzhsh_chn@foxmail.com

ball milling time on the microstructure and the thermoelectric capability of bismuth telluride. Our work shows the significance in the mergence of powder metallurgy and thermoelectrics, which may play some roles in the commercial application of thermoelectric conversion technology.

Keywords: Thermoelectric materials; Bismuth telluride; Ball milling; ZT merit

1 引言

热电材料作为可以实现热能与电能直接转换的功能材料,利用其塞贝克效应和帕尔贴效应能够组成热电发电器件^[1]以及热电制冷器件^[2]. 与传统的制冷以及发电器件不同,热电器件不存在水循环和转子等运动装置,有使用寿命长、体积小、无噪声等优点,被广泛应用于深空潜航^[3]、太阳能发电^[4]、废热回收^[5]、热电冰箱^[6]、微型制冷器^[7]、热电传感器^[8]等领域.

随着研究的不断深入,学者们开发出越来越多的热电材料,如 Bi_2Te_3 、 SrAl_2Ge_2 、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 等. 为区分热电材料性能的优劣,目前学术界采用 ZT 值来衡量材料的热电性能: $ZT = \sigma \alpha^2 T / \kappa$, ZT 值越大表明材料的热电性能越优秀. 其中 σ 是材料的电导率, α 是材料的塞贝克系数, κ 是材料的热导率. 从公式可以看出,一个好的热电材料不仅需要具备高的电导率使材料有高的转化效率,还要具备低的热导率使材料能够保持一定的温度梯度.

热电材料根据服役温度的不同,分为低温热电材料(300~450 K)、中温热电材料(450~1 000 K)以及高温热电材料(>1 000 K). 其中低温热电材料的服役温度在室温(300~450 K)附近,可以满足日常大部分情况对于热电器件的需求,具有重大的应用价值,而碲化铋便是一种经典的低温热电材料. 首先 Bi_2Te_3 基化合物是典型的拓扑绝缘体,即在材料内部是绝缘体结构,但在界面允许电子移动. 而且 Bi 原子与 Te 原子电负性相近,这有助于获得较高的电子迁移率. 在 293 K 时电子迁移率可以达到 $1\,200\text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[9],显示出优异的电输运性能. 其次 Bi 原子与 Te 原子有较大的原子质量,因此具备较低的晶格热导率. 以上因素使得 Bi_2Te_3 具备卓越的热电性能. 室温下 n 型碲化铋热电优值可以达到 0.8 ^[10], p 型碲化铋热电优值可以达到 1.2 ^[11]. 除了优秀的热电性能,碲化铋基化合物具备成熟的制备工艺,有熔炼-粉碎法、有机溶剂法、机械合金法等. 其中常用的制备方法就是机械合金法,即将原材料按比例放在球磨罐中,通过球磨机高速旋转,使材料反应生成热电材料.

球磨除了是生成化合物的主要方式,还对材料粉体粒径有显著的细化作用,而粒径的细化能够有效地调控材料的热电性能. Hicks 和 Dresselhaus^[12]通过计算得出结论:通过材料尺寸优化能够提高并调控费米能级附近电子态密度,从而提升塞贝克系数;并且晶粒的细化可以有效地提高材料内部声子的散射,从而降低材料的热导率.

目前关于球磨对材料热电性能的影响已有了许多研究. 日本岩手大学的 Mizuno 等^[13]发现球磨的转速对于材料的热电性能存在影响,随着球磨转速的提高,室温下热电材料 BiCuSeO 的热电性能先上升后下降. 意大利特伦托大学的 Lohani 等^[14]通过高能球磨方式制备出无序的 Cu_2SnS_3 提升了材料的热电性能,700 K 时 ZT 值由小于 0.05 提高到 0.30. 德克萨斯大学的 Chen 等^[15]通过高能球磨与等离子烧结的方式制备出不同晶粒尺寸的块状纳米晶高锰硅化合物(HMS),但由于杂质相的形成,测试结果显示 ZT 值并未能得到改善.

尽管目前关于球磨碲化铋基热电材料已积累了部分成果,但其中关键参数之一球磨时间对材料性能影响的研究却显得较为不足. 考虑到晶粒的改变可能引发微结构变化,进而调控电子、声子的输运模式,因此有必要深入系统地分析碲化铋基热电材料的球磨过程,明确不同球磨时间下粒径、结构、电学、热学性质的演化规律. 本文通过测试相同球磨转速、不同球磨时间下 n 型与 p 型碲化铋基材料的晶体结构、晶粒尺寸、热输运与电输运性质,为碲化铋基热电材料性能的进一步优化及热电器件的商业化应用提供理论与实验依据.

2 制备与表征

本文通过球磨方式制备 n 型 $\text{Bi}_{2.0}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 粉末(BTS)和 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3.0}$ 粉末(BST),将高纯度的 Bi(99.9%)元素、Te(99.9%)元素、Se(99.9%)元素按照比例 2 : 2.7 : 0.3 放入球磨罐 N 中,加入适量的酒精. 同理将高纯度的 Bi(99.9%)元素、Sb(99.9%)元素、Te(99.9%)元素按照比例 1 : 3 : 6 放入球磨罐 P 中. 将球磨机的转速设置为 400 r/min,球磨程序为顺时针旋转

20 min, 逆时针旋转 20 min, 中间间隔 10 min, 实际球磨时间分别定为 8、12、16 h. 将制备出的粉末制成相同尺寸的圆片后进行控温烧结: 真空环境下升温至 200 ℃ 保温 180 min 后自然冷却至室温.

将经过不同球磨时间制出的粉末分别命名为 n_1 、 n_2 、 n_3 、 p_1 、 p_2 、 p_3 . 其中 n_1 、 n_2 、 n_3 分别是在球磨罐 N 中实际球磨 8、12、16 h 的样品, 而 p_1 、 p_2 、 p_3 则代表在球磨罐 P 中实际球磨 8、12、16 h 的样品. 通过激光粒度仪对球磨出来的粉末进行粒度测试(NKT 5500, 山东耐克特); 对材料粉末进行 X 射线衍射 XRD 分析(DX-2700, 丹东浩元), 判断材料晶体结构是否随着球磨时间变化而变化; 利用扫描电镜观测材料烧结后的晶粒尺寸; 将每个编号烧

结后的圆片通过金刚线锯切成 2 mm×3 mm×9 mm 的长方形并进行电学性质测试(CTApro, 北京柯瑞欧); 测量材料的电导率与塞贝克系数; 另取每个编号的圆片样品使用激光导热仪进行测试(LFA 467, 德国耐驰), 测量材料热导率.

3 结果与讨论

我们首先表征了不同球磨工艺下碲化铋基热电材料的晶体结构及粉体粒径. 图 1 是 n 型与 p 型碲化铋粉末在不同球磨时间下的 X 射线衍射结果. 从图 1 中可以看出, 材料的晶体结构并未随着球磨时间的延长产生变化, 制备出的碲化铋粉末仍然保持应有的晶体结构.

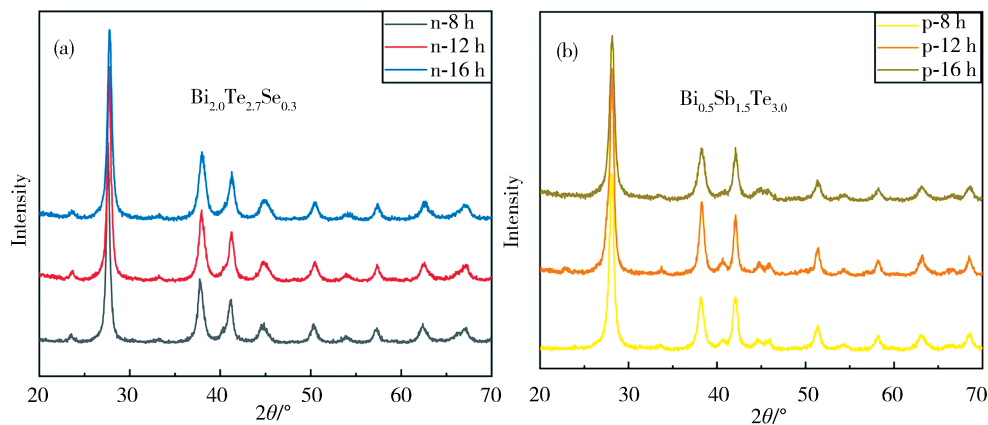


图 1 不同球磨时间下两种碲化铋材料的 X 射线衍射
Fig. 1 X-ray diffractions of two bismuth telluride materials at different ball milling times

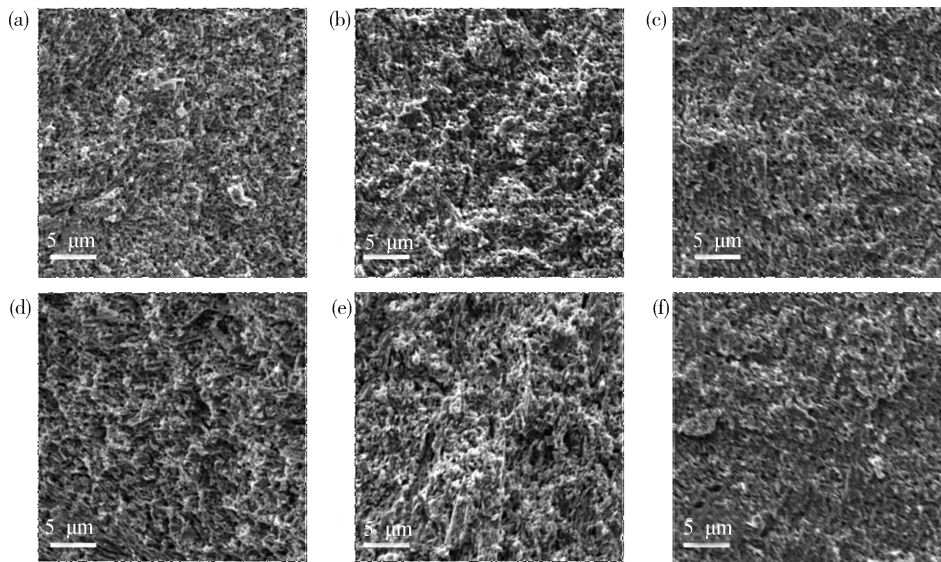


图 2 烧结后扫描图样: (a) n_1 ; (b) n_2 ; (c) n_3 ; (d) p_1 ; (e) p_2 ; (f) p_3
Fig. 2 SEM patterns after sintering: (a) n_1 ; (b) n_2 ; (c) n_3 ; (d) p_1 ; (e) p_2 ; (f) p_3

图 2 是不同球磨时间后烧接出的块体的扫描电镜 SEM 图样. 从烧结出的块体材料中可看出, 晶粒的尺寸会随着球磨时间增加而降低. 球磨时间对于材料粉末的影响主要在于细化颗粒以及粉

末的均匀化。这一结果与图 3 中激光粒度实验相符合。随着球磨时间的增加粉末的平均粒径变小，小粒径粉体所占比例增多。

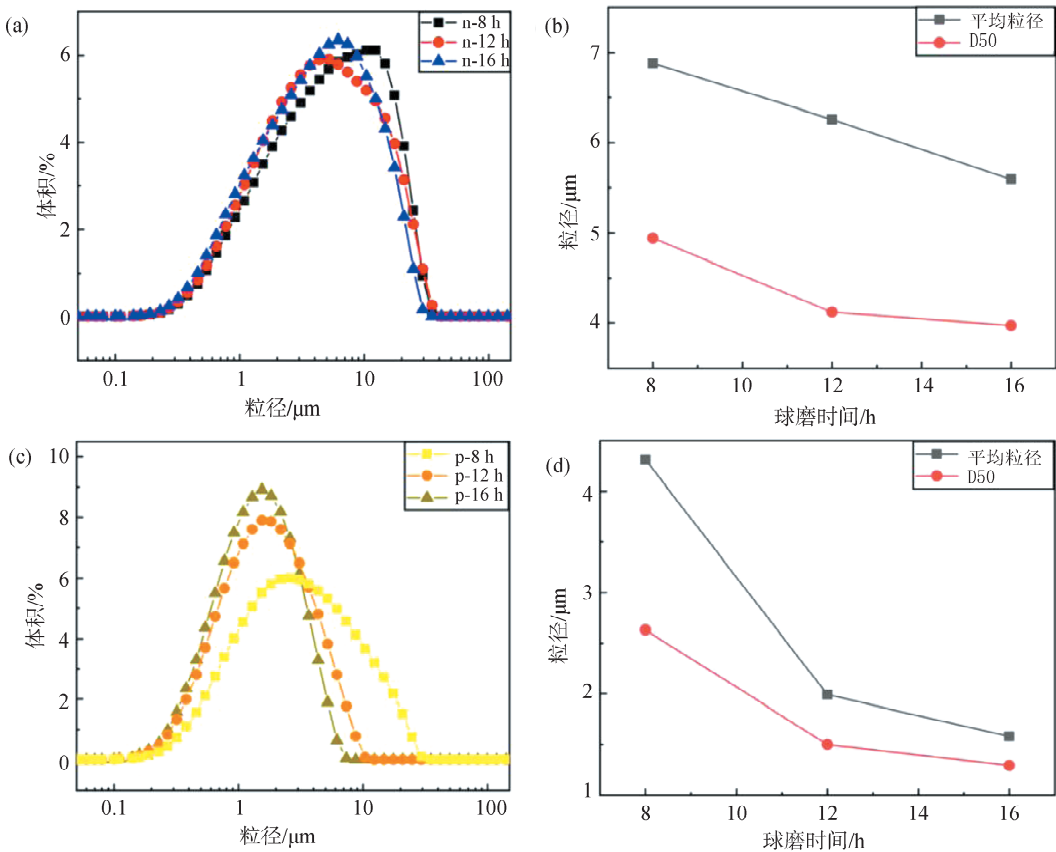


图 3 两种碲化铋粉末的粒径分布、平均粒径和 D50 随球磨时间的变化:(a~b) n 型; (c~d) p 型
Fig. 3 The particle size distribution, average particle size and D50 of the two bismuth telluride powders vary with milling time; (a~b) n-type; (c~d) p-type

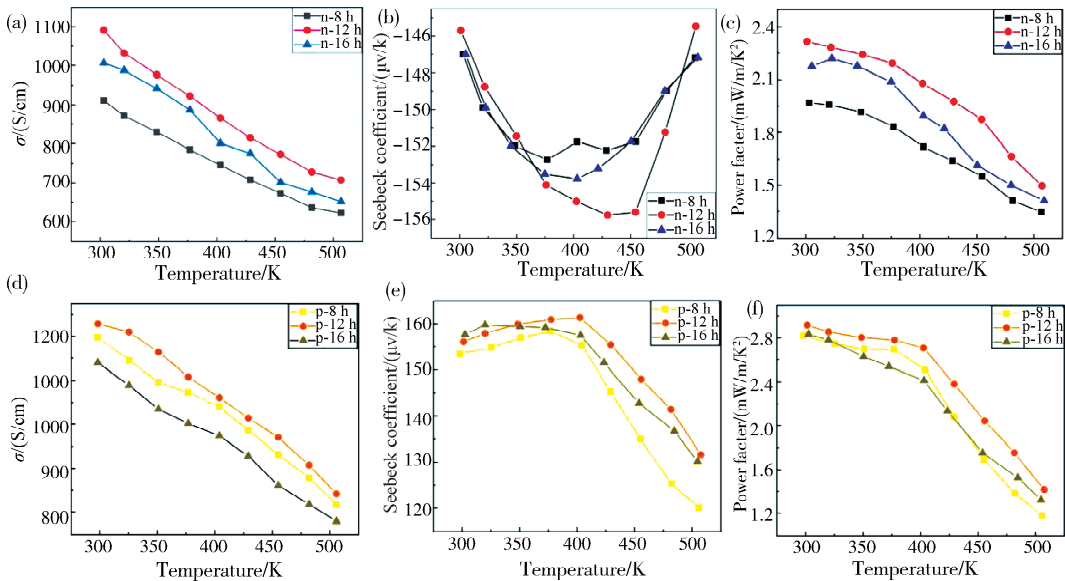


图 4 不同球磨时间下两种碲化铋材料的 σ 、塞贝系数以及功率因子随温度的变化
Fig. 4 Temperature variation of σ , Seebeck coefficient and power factor of two bismuth telluride materials with different ball milling time

为了探究球磨过程对电声子输运机制的影响, 我们系统测试了 n 型与 p 型碲化铋基材料的热电性能. 图 4(a)、4(d)显示了不同球磨时间下两种材料的电导率 σ 随温度的变化. 随着温度的增加, 两种材料的电导率 σ 逐渐降低, 这是由于电子内能随着温度的增加而增加, 导致电子迁移率下降, 从而电输运性能下降. 相同温度下, BTS 粉末的电导率会随着球磨时间的增加先上升后下降, 室温下球磨 8 h 的 BTS 粉末 σ 达到 910.9 S/cm, 球磨 12 h 后 σ 增加到 1 091.1 S/cm, 但当球磨时间达到 16 h 时, σ 反而降低到 1 005.8 S/cm. 而室温下 BST 粉末的电导率随着球磨时间的增加由 1 197.1 S/cm 增加到 1 228.6 S/cm 后又下降到 1 139.5 S/cm. 这一实验结果是由于球磨过后掺杂程度增加, 提高了材料的电子迁移率, 使得电导率 σ 增加. 之后, 随着球磨时间增加, 掺杂程度逐渐稳定, 晶粒细化导致材料内部的晶界数量增加, 增强了载流子的散射使得材料的电阻率增加、电导率降低. 图 4(b)、4(e)显示了两种材料的塞贝克系数在不同球磨时间下随温度的变化. 可以看出球磨时间的延长使得材料的掺杂程度以及塞贝克系数提高, 但随着球磨时间增长, 掺杂程度趋向饱和, 而塞贝克系数逐渐变得稳定.

碲化铋是典型的半导体材料, 其电输运性能与材料的载流子特性有关. 载流子浓度是十分重要的参数. 当外场为零时, 晶体中的载流子处于平衡态, 遵从费米-狄拉克分布, 载流子浓度为导带低能态密度 $g(E)$ 与载流子占据概率 $f(E)$ 的乘积. 引入边界条件得到塞贝克系数 α 以及载流子浓度 n 的表达式为^[16]:

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{e} \left[\eta - \frac{(\lambda + 2) F_{\lambda+1}(\eta)}{(\lambda + 1) F_{\lambda}(\eta)} \right] \quad (1)$$

$$n = 4\pi \left(\frac{2 m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} F_{\lambda}(\eta) \quad (2)$$

其中,

$$F_n(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{1 + \exp(x - \eta)} \quad (3)$$

$$\pi = \pm \frac{1}{e} \left[\frac{K_2}{K_1} - E_F \right] \quad (4)$$

$$K_m = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2}{h^2} \right)^{3/2} (m^*)^{1/2} \tau_0 (\lambda + m) \cdot (k_B T)^{\lambda+m} F_{\lambda+m}(\eta), (m=1\sim3) \quad (5)$$

式中, λ 为散射过程中相应的散射因子, η 是简约费米能级, x 是简约载流子能量, π 为帕尔贴系数.

将实验测得的数据与 Pisarenko 曲线模拟结果进行对比, 可得图 5. 可以看出实验测得的数据与模拟情况基本相符说明球磨过程中并未发生能带结构的变化. 由公式(1)与公式(2)可以看出塞贝克系数会随着载流子浓度的增加而降低, 而材料的电导率则与载流子浓度正相关. 因此功率因子 (power factor $PF = \alpha^2 \sigma$) 成为判断材料电学性质的一个重要参数. 如图 4(c)、4(f) 所示, 两种材料的功率因子随温度升高而降低, 但相同温度下功率因子会因球磨时间的增加而增加, 在达到最大值之后又会随着球磨时间的增加而降低. 这说明这两种材料的转化效率会随着温度升高而降低并且会随着球磨时间的增加明显优化, 但随着球磨时间的继续增加转化效率会下降.

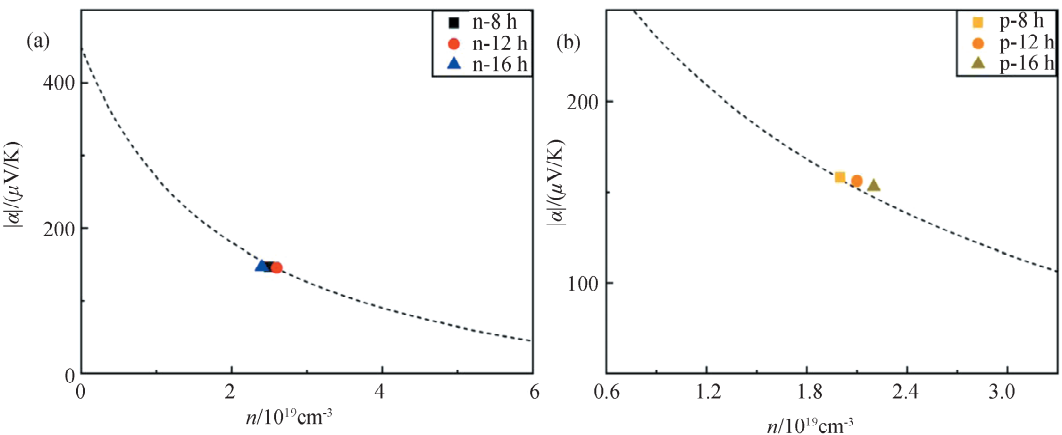


图 5 300 K 时, 根据 Pisarenko 曲线模拟碲化铋的塞贝克系数随载流子浓度的变化
Fig. 5 Seebeck coefficient versus carrier concentration curve of Bi₂Te₃ matrix at 300 K obtained by the Pisarenko relation

图 6 是热导率 κ 以及 ZT 值随着球磨时间变化的变化。如图 6(a)、6(c)所示,两种材料的热导率随着温度的增加而降低,并且相同温度下增加球磨时间会降低材料的热导率。室温下随着球磨时间的增加 BTS 粉末的热导率由 1.23 W/mK 降到 1.17 W/mK 最终降到 1.15 W/mK,而室温下 BST 粉末的热导率则由 1.18 W/mK 降到 1.14 W/mK 最终降到 1.11 W/mK。这是由于粉末粒径随着球磨时间的增加不断减小,晶界数量增加强化了声子的散射从而降低材料热导率^[17]。通过图 6(b)、6(d)可以看出,不同的球磨时间对于两种热

电材料的 ZT 值具有一定影响。随着球磨时间的增加,BTS 粉末的 ZT 值由室温下的 0.48 提升至 0.59 又下降至 0.57,最高的 ZT 值也由 0.75 提升至 0.91 后又下降到 0.86。而 BST 粉末的 ZT 值变化趋势与 BTS 粉末相似,室温下 ZT 值由 0.71 提升至 0.77 又下降至 0.76,最高的 ZT 值也由 1.00 提升至 1.11 后又下降到 1.05。这是各个热电参数随着球磨时间变化相互耦合的结果。这一结果与球磨过程细化了晶粒且协同调控了材料的电子、声子输运性质密不可分。

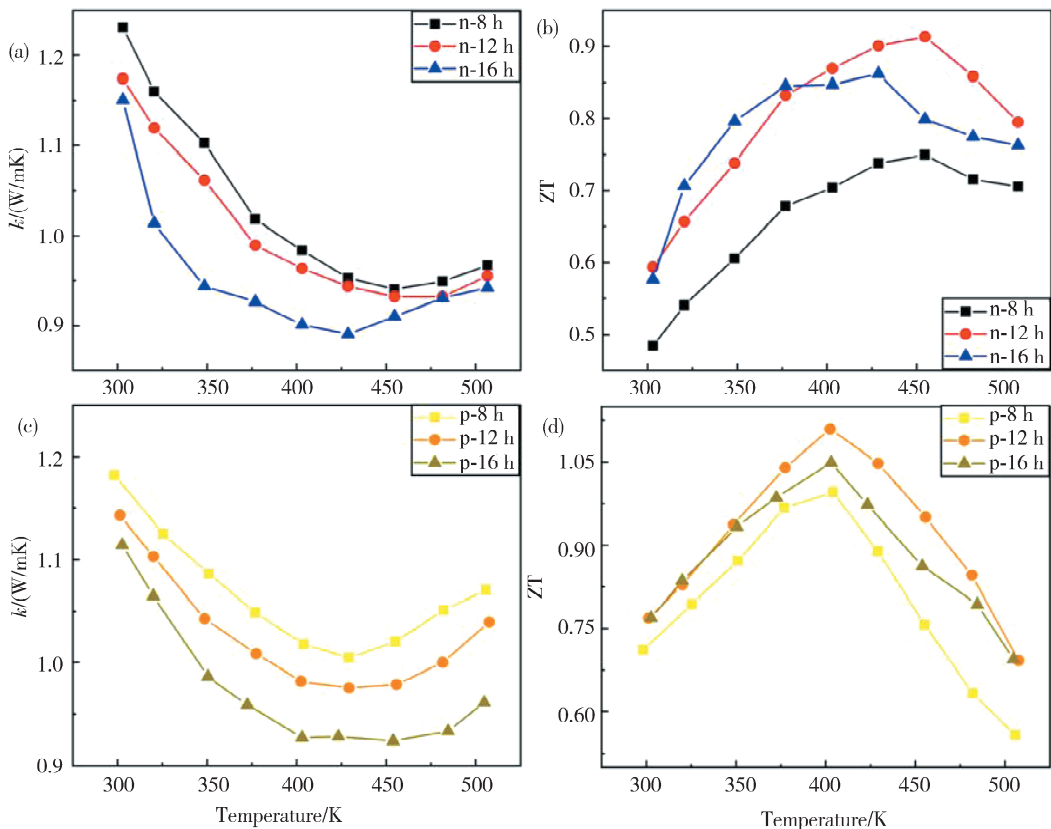


图 6 球磨时间对碲化铋的热导率 κ 和 ZT 值的影响
Fig. 6 Effects of ball milling time on thermal conductivity κ and ZT merit of bismuth telluride

4 结 论

通过测定相同转速、不同球磨时间下 n 型热电材料与 p 型热电材料的热电性能差异可以看出,球磨时间对于两种碲化铋粉末的热电性能都有明显影响。球磨时间的增加会减小粉末的平均粒径,相同温度下降低材料的热导率,电导率先上升后下降而塞贝克系数则在有一定提升后并不在随着球磨时间的延长而变化,最终的结果是 ZT 值先有明显的上升趋势达到最大值后反而有所下降,说明球磨

优化材料的热电系数存在最佳值,即 12 h,此时 n 型与 p 型碲化铋的 ZT 最大值分别达到了 0.91 和 1.11。本文的研究证实了球磨时间对于碲化铋基材料晶体结构、粒径尺寸、电声输运机制的影响,通过参数的筛选,实现了 n 型与 p 型碲化铋热电性能的最优化,为后续碲化铋基热电材料的性能的提升提供了实验支撑。本研究结果可拓展到其他热电材料领域,对热电材料改性策略及商业化生产提供了有益指导。

参考文献:

[1] Wang T, Huo T C, Wang H C, *et al.* Quaternary chalcogenides: Promising thermoelectric material and recent progress [J]. *Sci China Mater*, 2020, 63: 8.

[2] 赵立东. 热电能源材料研究进展[J]. 西华大学学报:自然科学版, 2015, 34: 1.

[3] 彭磊, 侯旭峰, 阎勇, 等. 嫦娥四号着陆器同位素温差电池设计与验证[J]. 电源技术, 2020, 44: 138.

[4] Rahman S M A, Hachicha A A, Ghenai C, *et al.* Performance and life cycle analysis of a novel portable solar thermoelectric refrigerator [J]. *Case Stud Therm Eng*, 2020, 19: 100599.

[5] Luo X H, Guo Q G, Tao Z C, *et al.* Modified phase change materials used for thermal management of a novel solar thermoelectric generator [J]. *Energ Convers Manage*, 2020, 208: 112459.

[6] Yasuda H, Ohnaka I. Porous thermoelectric materials with functionally graded structures [J]. *Mater Sci Forum*, 1999, 308-311: 736.

[7] Pei Y, LaLonde A, Iwanaga S. High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated PbTe [J]. *Energ Environ Sci*, 2011, 61: 2085.

[8] Sion C, Godts P, Ziouche K. Unpackaged infrared thermoelectric microsensor realised on suspended membrane by silicon technology [J]. *Sensor Actuat A: Phys*, 2012, 175: 78.

[9] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生, 等. 半导体物理学. 第七版[M]. 北京: 电子工业出版社, 2011.

[10] 刘显鹏. N 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 热电材料的制备工艺及其与 Cu 连接机制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.

[11] 潘瑜. 碲化铋基热电材料的热电输运特性和性能优化研究[D]. 北京: 清华大学, 2018.

[12] Hicks L D, Dresselhaus M S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit [J]. *Phys Rev B*, 1993, 47: 12727.

[13] Mizuno S, Ishizawa M, Fujishiro H, *et al.* Ball milling effects for induced carriers and reduced grain size on thermoelectric properties in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0, 0.1$) [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2016, 55: 115801.

[14] Lohani K, Isotta E, Ataollahi N, *et al.* Ultra-low thermal conductivity and improved thermoelectric performance in disordered nanostructured copper tin sulphide (Cu_2SnS_3 , CTS) [J]. *J Alloys Compd*, 2020, 830: 154604.

[15] Chen X, Shi L, Zhou J S, *et al.* Effects of ball milling on microstructures and thermoelectric properties of higher manganese silicides [J]. *J Alloys Compd*, 2015, 641: 30.

[16] 陈立东, 刘睿恒, 史讯, 等. 热电材料与器件[M]. 北京: 科学出版社, 2018.

[17] Barkhalov B S, Tagiyev M M, Bagiyeva G Z, *et al.* Effect of grain sizes on thermoelectric properties of extruded samples of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ solution [J]. *Russ Phys J+*, 2019, 6204: 664.

引用本文格式:

中 文: 刘晟存, 陈龙, 王正上. 球磨工艺调控碲化铋基材料微结构及热电性能研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2021, 58: 055002.

英 文: Liu S C, Chen L, Wang Z S. Synergistic tuning of microstructure and thermoelectric performance of bismuth telluride based materials by ball milling [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2021, 58: 055002.